Synthese und Lichtabsorption von chlorierten ω-Phenylpolyenen

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität
zu Würzburg

vorgelegt von

DIPL.-CHEM. ERNST KLAPPERT

Würzburg 1956

Die Dissertation ist in ihren wesentlichen Ergebnissen niedergelegt in Liebigs Annalen der Chemie, Band 605, 126 (1957) unter dem Titel „Synthesen und Lichtabsorption von α,α-Dichlor- und α,α,β-Trichlor-ω-Phenyl-Polyenen".

Dieser Sonderabdruck liegt hier vor.

Synthese und Lichtabsorption von chlorierten ω-Phenylpolyenen

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität
zu Würzburg

vorgelegt von

DIPL.-CHEM. ERNST KLAPPERT

Würzburg 1956

Tag der mündl. Prüfung:
11. Juni. 1956.

SYNTHESE UND LICHTABSORPTION VON α,α-DICHLOR- UND α,α,β-TRICHLOR-ω-PHENYL-POLYENEN

von ALFRED ROEDIG und ERNST KLAPPERT *

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Eingegangen am 13. Oktober 1956

Es wird eine Synthese von α,α-Dichlor- und α,α,β-Trichlor-ω-phenyl-polyenen mit bis zu 4 Doppelbindungen beschrieben. Die Kohlenstoffgerüste werden aus Chloral und einem geeigneten Methyl-keton aufgebaut und die Doppelbindungen in vier weiteren Schritten durch Reduktion mit $LiAlH_4$, Dechlorierung, Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor und Dehydrochlorierung eingeführt. Die Konstitution der α,α,β-Trichlor-Derivate wird durch Ozonabbau bewiesen. — Die neuen Polyene stimmen im Spektraltypus und sogar in der Lage der Absorptionsmaxima nahezu vollkommen mit den α,ω-Diphenyl-polyenen überein. Mit Hilfe des von K. HIRAYAMA modifizierten Wurzelgesetzes lassen sich die Maxima der langwelligen Absorptionsbanden niederer Chlorpolyene in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten berechnen, sofern die Konjugation nicht sterisch behindert ist.

Wie in zwei früheren Veröffentlichungen [1,2] gezeigt wurde, zeichnen sich bestimmte Polychlor-polyene durch eine überraschend kurzwellige Lichtabsorption im UV-Gebiet aus, die mit einem weitgehenden Verlust an Schwingungsfeinstruktur gekoppelt ist und zweifellos auf einer sterischen Hinderung der Konjugation beruht.

Im Anschluß an diese Feststellung interessiert die Frage nach dem *Einfluß von Chloratomen auf das Absorptionsverhalten von Polyenen*, deren Konjugation, anders als bei den zuvor untersuchten Verbindungen, keiner räumlichen Behinderung unterworfen ist. Ein auch für quantitative Auswertungen geeignetes Material sollte der spektrale Vergleich von α,α-*Dichlor-* und α,α,β-*Trichlor-ω-phenyl-polyenen* (I bzw. II) mit den lange bekannten ω-Phenyl- und α,ω-Diphenyl-polyenen (III bzw. IV) bieten. Unter diesen stimmen die α,α,β-Trichlor-Verbindungen II in der *einen* Endgruppe mit dem von uns dargestellten Grundkörper (n = 1) der homologen Reihe V überein, deren weiterem Ausbau vorläufig noch gewisse Schwierigkeiten entgegenstehen.

$$R{-}(CH{=}CH)_n{-}R'$$

I: $R = C_6H_5$ $R' = CCl_2{=}CH$ II: $R = C_6H_5$ $R' = CCl_2{=}CCl$
III: $R = C_6H_5$ $R' = CH_2{=}CH$ IV: $R = R' = C_6H_5$
V: $R = R' = CCl_2{=}CCl$
a: n = 1 b: n = 2 c: n = 3

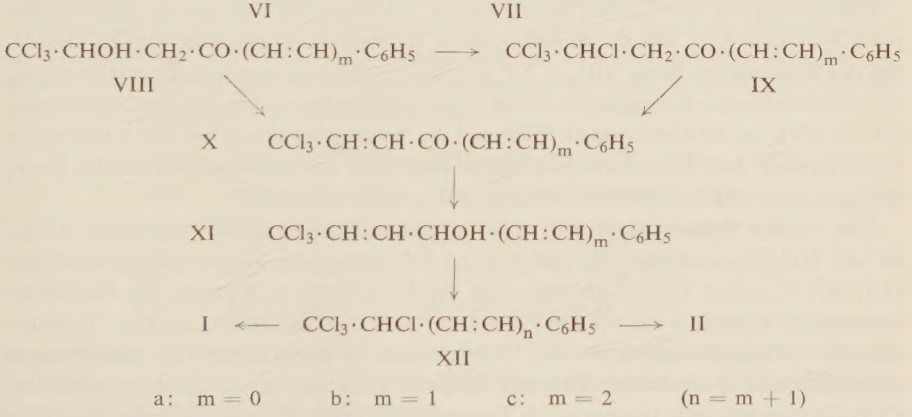
*) Teilauszug der Dissertation ERNST KLAPPERT, Univ. Würzburg 1956.
1) A. ROEDIG und K. KIEPERT, Liebigs Ann. Chem. **593**, 55 (1955).
2) A. ROEDIG und K. KIEPERT, Chem. Ber. **88**, 733 (1955).

In ihren Arbeiten über die Trichlor-acrylsäure haben J. BÖESEKEN und Mitarbb.[3] die Wirkung der Trichlor-vinyl-Gruppe auf eine mit ihr verbundene Carboxyl-Gruppe derjenigen eines Phenylkernes an die Seite gestellt. Da wir verschiedentlich auf weitere Anzeichen für die Berechtigung einer solchen Analogie gestoßen sind[4], schien uns die beabsichtigte Untersuchung auch für die Abgrenzung dieser Beziehungen nicht uninteressant.

PRÄPARATIVE METHODIK UND SYNTHESEN

Wir beschreiben im folgenden die Synthese der Polyene I und II mit der Gliederzahl n = 1, 2 und 3, deren Lichtabsorptionskurven bereits wesentliche Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen.

Nach den vorliegenden Erfahrungen über die unter Allyl-Umlagerung vor sich gehende Substitution von OH durch Cl im Distyrylcarbinol[5] lag es nahe, die Darstellung zunächst auf dem folgenden Wege zu versuchen:



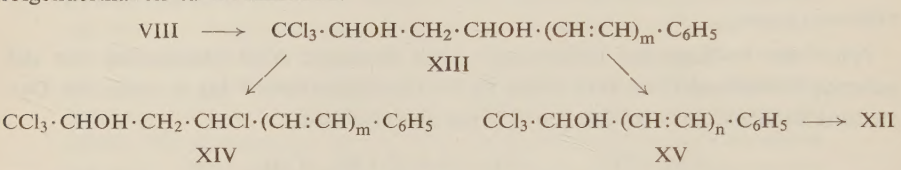
a: m = 0 b: m = 1 c: m = 2 (n = m + 1)

Von den Ketonen X ist das einfachste (m=0) schon von W. KOENIGS dargestellt worden[6]. Das nächst höhere Homologe (m = 1) war nur in der Aldolform VIIIb bekannt[7]. Die Wasserabspaltung VIIIb → Xb läßt sich nicht ohne weiteres erzwingen. Mit Thionylchlorid in Gegenwart von wenig Pyridin bei 65° ist das Keton Xb jedoch glatt erhältlich. Vermutlich ist das Chlorid IXb, welches bei 0—20° leicht faßbar ist, Vorstufe von Xb. Die *Leichtigkeit der Dehydrochlorierung* ist im Hinblick auf das Mißlingen der direkten Wasserabspaltung überraschend. Eine Erklärung gibt viel-

[3] J. BÖESEKEN und P. DUJARDIN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **32**, 97 (1913); J. BÖESEKEN und J. F. CARRIÈRE, ebenda **34**, 179 (1915); J. BÖESEKEN und H. GELISSEN, ebenda **43**, 266 (1924).
[4] siehe u.a. A. ROEDIG und E. DEGENER, Chem. Ber. **86**, 1471 (1953).
[5] E. KLAPPERT, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1954.
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 797 (1892).
[7] F. CAUJOLLE, P. COUTURIER und C. DULAURANS, Bull. Soc. chim. France **1950** I, 20.

leicht die Annahme, daß die H_2O-Abspaltung, zusätzlich zu dem von der CCl_3-Gruppe ausgehenden Induktionseffekt, durch eine Protonbrückenbindung zwischen dem Hydroxylwasserstoff und einem Chloratom erschwert wird[8]. Bei m = 2 wird übrigens auch bei höherer Temperatur nur das Chlorid IXc erhalten.

Die *Reduktion* X → XI geht mit Lithiumaluminiumhydrid ohne Schwierigkeit vonstatten; doch sind die Carbinole XI ebenso wie die daraus mit Thionylchlorid dargestellten Chloride XII weder zur Kristallisation zu bringen noch unzersetzt im Hochvakuum destillierbar. Infolgedessen sahen wir uns veranlaßt, den Gang der Synthese folgendermaßen zu modifizieren:



Die Einwirkung von $LiAlH_4$ auf die Ketole VIII ergab ein *Gemisch der diastereomeren 1.3-Glykole* XIII, das durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnte. Bei der Wasserabspaltung XIII → XV tritt die neu hinzukommende Doppelbindung, wie erwartet, in die Konjugation zu der schon vorhandenen, was aus der Nichtidentität von XVb mit XIb hervorgeht. Während die Wasserabspaltung bei XIIIb sehr leicht durch Kochen der Chloroform-Lösung mit einer Spur Jod herbeigeführt werden kann, versagen diese und andere Methoden bei XIIIa vollkommen[9].

Eine weitere Schwierigkeit tritt in der nächsten Reaktionsstufe, also beim *Ersatz der sek. OH-Gruppe durch Chlor*, auf. Das 1.1.1-Trichlor-2-hydroxy-6-phenyl-hexadien-(3.5) (XVb) ist mit Thionyl-chlorid nicht zur Umsetzung zu bringen. Mit Phosphorhalogeniden entstehen wie bei den Phenolen[10] und dem gleichfalls „sauren" Trichloräthanol[11] Phosphorsäureester bzw. Esterchloride in Form zäher Öle. Dementsprechend läßt sich in den Diolen XIII nur das nicht unter dem unmittelbaren Einfluß der CCl_3-Gruppe stehende Hydroxyl mit Thionylchlorid oder Phosphorhalogeniden leicht gegen Chlor austauschen. Da eine gleichzeitige teilweise Veresterung an der zweiten Hydroxylgruppe nicht vermeidbar ist, sind die ungesättigten Trichlormethyl-carbinole XIVa und XIVb nur in mäßiger Ausbeute zugänglich. Diese Versuche führten also ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Ein glücklicher Umstand ist nun, daß bei den *β-Hydroxyketonen VIII* im Gegensatz zu XIII und XV von einer reaktionshemmenden Wirkung der CCl_3-Gruppe auf das

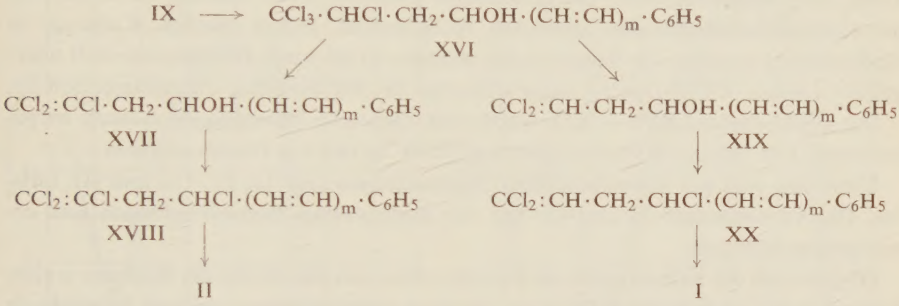
[8] s. auch W. GERRARD und B. K. HOWE, J. chem. Soc. [London] **1955**, 505.

[9] Die hier festgestellte stark unterschiedliche Wirkung von C_6H_5—CH=CH— und C_6H_5— auf die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppe entspricht Beobachtungen von F. STRAUS, Liebigs Ann. Chem. **458**, 286 (1927), bei analog gebauten Chlorverbindungen.

[10] W. AUTENRIETH und A. GEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 146 (1908).

[11] W. GERRARD, W. J. GREEN und R. J. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1148; W. GERRARD und P. L. WYVILL, Research **2**, 536 (1949) [C. A. **44**, 2440 (1950)].

benachbarte Hydroxyl nicht das geringste zu spüren ist. Diese reagieren vielmehr, wie bereits erwähnt, *schon bei 0° mit Thionylchlorid*[12]. Somit ergab sich die Möglichkeit, das Ziel dem folgenden Schema entsprechend weiter zu verfolgen.



Das 1.1.1.2-Tetrachlor-6-phenyl-hexen-(5)-on-(4) (IXb) tauscht beim Umkristallisieren aus Methanol sehr leicht 1 Chloratom (wahrscheinlich in 2-Stellung) gegen die Methoxygruppe aus. Da der Schmp. des Methoxyderivates mit dem von IXb übereinstimmt, blieb dies zunächst unbemerkt. Die geplante Reaktionsfolge führte daher zuerst zu den Stoffen XXI bis XXV, deren Darstellung nicht beabsichtigt war:

XXI $CCl_3-CH(OCH_3)-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_5$

XXII $CCl_3-CH(OCH_3)-CH_2-CHOH-CH=CH-C_6H_5$

XXIII $CCl_3-CH(OCH_3)-CH_2-CHCl-CH=CH-C_6H_5$

XXIV $CCl_3-CH(OCH_3)-CH_2-CH(OCH_3)-CH=CH-C_6H_5$

XXV $CCl_2=C(OCH_3)-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$

Bei der Einwirkung von methanol. Kalilauge auf XXIII tritt eine weitere Methoxygruppe ein. Die Dehydrochlorierung XXIII → XXV gelingt mit Kaliumacetat in Eisessig und nachfolgender Einwirkung von methanolischer Kalilauge.

Die bei der $LiAlH_4$-Reduktion von IX anfallenden Carbinole XVI sind zähe, nicht kristallisierende Öle. Von ihnen konnte nur XVIa durch Hochvakuumdestillation rein erhalten werden. Bei der Dehydrochlorierung XVI → XVII, die in sehr schonender Weise *mit alkohol. Kalilauge in Aceton*-Lösung[13] ausgeführt werden kann, wird das

[12] Vermutlich wird der nucleophile Austausch der OH-Gruppe hier durch die Enolisierung zu $CCl_3-CHOH-CH=C(OH)-R$ erleichtert.

[13] In Acetonlösung geht die Reaktion schon bei 0—20° rasch vor sich. In Abwesenheit von Aceton ist mehrstündiges Erhitzen der alkohol. Lösung erforderlich, wobei die empfindlichen Stoffe größtenteils verharzen. Über den „*Acetoneffekt*" und die Wirkung von Substanzen mit aktivem Wasserstoff auf zahlreiche Dehydrochlorierungen und Dechlorierungen siehe die Dissertation K. Wöhlisch, Univ. Würzburg 1954, sowie A. Roedig, G. Voss und E. Kuchinke[14].

[14] Liebigs Ann. Chem. **580**, 26 (1953).

Chlor-Anion, ebenso wie beim 1.1.1.2-Tetrachlor-propan[15] ausschließlich der CCl_3-Gruppe entnommen. Dies ist theoretisch leicht vorauszusehen. Eine HCl-Abspaltung umgekehrter Richtung müßte zu den Carbinolen XI führen. Die mit Thionylchlorid in Form nicht kristallisierender Öle erhältlichen Chloride XVIII wurden, da sie sich bei der Hochvakuumdestillation zersetzten, nicht isoliert. Durch alkohol. Kalilauge in Acetonlösung konnten die Rohprodukte mühelos in die *α,α,β-Trichlorpolyene II* übergeführt werden. XVIIIc spaltet sogar schon bei 70—80° freiwillig Chlorwasserstoff ab.

Die Dechlorierung XVI → XIX wurde mit *Zinkstaub* in wäßrigem Aceton vorgenommen. Die übliche Weiterverarbeitung führte zu den *α,α-Dichlorpolyenen I.*

Unter den sehr gut kristallisierenden Endprodukten sind Ia, Ib, IIa und IIb farblos. Die Verbindungen Ic und IIc mit *vier* konjugierten Doppelbindungen sind erwartungsgemäß *gelb.*

Obwohl sich die Konstitution der Polyene schon aus dem Gang der Synthese ergibt, haben wir die α,α,β-Trichlor-Derivate, um ganz sicher zu gehen und jede Möglichkeit von Umlagerungen auszuschließen, dem *Ozon-Abbau* unterworfen. Den früheren Erfahrungen[1] am 3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (Va) entsprechend, mußte die Trichlorvinyl-Gruppe dabei erhalten bleiben[16]. Zur Spaltung der Ozonide wurde mit Wasser erwärmt, nachdem sich die Reduktion wegen der Empfindlichkeit des Trichloracroleins verbot. Der Nachweis dieses Aldehyds neben Benzaldehyd bereitete gewisse Schwierigkeiten, obgleich der letztere bei der Zerlegung des Ozonids bevorzugt zur Säure oxydiert wurde. Zur Identifizierung geeignet waren die Oxime, die sich in den Löslichkeiten und im Schmp. hinreichend unterscheiden. Auf diese Weise gelang es, das *Trichlor-acrolein* als Spaltprodukt aller drei Polyene II sicher zu erfassen.

DISKUSSION DER UV-ABSORPTIONSSPEKTREN

Wie die Abbildungen 1—3 und Tabelle 1 erkennen lassen, verschiebt sich die Hauptabsorptionsbande in den homologen Reihen I und II in der für Polyene charakteristischen Weise um *25 bis 30 mμ pro n nach längeren Wellen*, wobei die Feinstruktur immer deutlicher hervortritt. Bei den Verbindungen Ib und IIb (n = 2) sind die 3 typischen Polyen-Maxima schon deutlich ausgeprägt. Die Schwingungsfeinstruktur macht sich also bei den 1.1-Dichlor- und den 1.1.2-Trichlor-ω-phenyl-polyenen bereits bei kleinerem n bemerkbar als bei den Diphenyl-polyenen[17] und ist bei gleichem n ausgeprägter als bei diesen[18].

---

[15] Engl. Pat. 469051 v. 2.3.1936, E.I. du Pont de Nemours & Co. (O.W. CASS) [C. **1938** I, 1218].

[16] Die Ozonbeständigkeit der Trichlorvinyl-Gruppe in den Polyenen II und V steht in auffälligem Gegensatz zu dem Befund von C.H. SHUFORD jr., D.L. WEST und H.W. DAVIS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5803, (1954), wonach Perchlor-propen von Ozon zu Trichloressigsäure abgebaut wird.

[17] K.W. HAUSSER, R. KUHN und A. SMAKULA, Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 384 (1935).

[18] Besonders aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang der Vergleich der UV-Spektren von *trans*-3.4-Di-H-hexachlorhexatrien[2] und *trans*-Stilben[17].

Insofern ähneln die Spektren der von uns dargestellten Verbindungen mehr denjenigen der halbseitig aromatisch substituierten Polyene III. Dagegen stimmen sie in

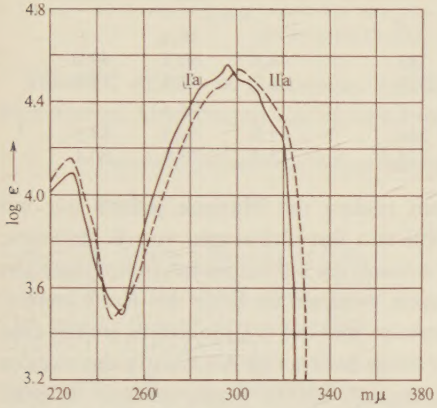


Abbildung 1. UV-Spektren in Heptan
1.1-Dichlor-4-phenyl-butadien (Ia)
1.1.2-Trichlor-4-phenyl-butadien (IIa)

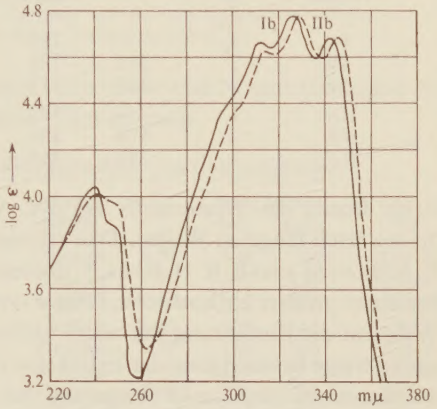


Abbildung 2. UV-Spektren in Heptan
1.1-Dichlor-6-phenyl-hexatrien (Ib)
1.1.2-Trichlor-6-phenyl-hexatrien (IIb)

der absoluten *Lage der Maxima* auffällig mit den *Diphenyl-polyenen von gleichem n* überein. Der maximale Absorptionskoeffizient ist ziemlich genau eine lineare Funktion von n. Bei gleichem n liegen die Banden der α,α-Dichlor- und α,α,β-Trichlor-ω-phenyl-polyene, auf eine größere Anregungswahrscheinlichkeit hinweisend, durchweg etwas höher als die der Diphenyl-polyene.

Tauscht man im ω-Phenyl-butadien die H-Atome an dem nicht aromatischen Kettenende der Reihe nach gegen Chlor aus, so bewirkt *jedes Chloratom am α-C-Atom eine Rotverschiebung von* λ_{max} *um 8—8.5 mμ* [19].

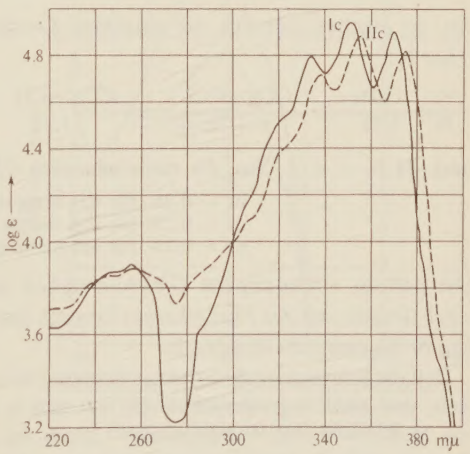


Abbildung 3. UV-Spektren in Heptan
1.1-Dichlor-8-phenyl-octatetraen (Ic)
1.1.2-Trichlor-8-phenyl-octatetraen (IIc)

[19] Die optischen Daten der ω-Phenyl-polyene finden sich bei A. Smakula, Angew. Chem. **47**, 657 (1934), sowie bei H. C. Barany, E. A. Braude und J. A. Coles, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2094. Für 1-Chlor-4-phenyl-butadien (in Alkohol) geben O. Grummitt und R. M. Vance, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2670 (1950), λ_{max} = 288 mμ an.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima und maximale Absorptionskoeffizienten von α,α-Dichlor- und α,α,β-Trichlor-ω-phenyl-polyenen

Polyen	n	λ_{max}(mμ)			$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$		
Ia	1	—	296.5	—	—	36.4	—
Ib	2	312	326	342	46.8	60.3	49.0
Ic	3	334	351	370	61.7	87.1	79.4
IIa	1	—	302	—	—	34.4	—
IIb	2	314	329	346	43.0	60.3	48.6
IIc	3	338	355	375.5	51.3	75.9	66.1

Beim Ersatz des Wasserstoffs am β-C-Atom rücken die Maxima jedoch nur um 5.5 mμ nach längeren Wellen. Dies stimmt mit den Beobachtungen von K. BOWDEN, E. A. BRAUDE und E. R. H. JONES[20] überein, wonach die Substituenten in konjugierten Systemen größere bathochrome Effekte erzeugen, wenn sie am Ende der Kette stehen. Während die Einführung des *ersten* α-Chloratoms und des β-Chloratoms jeweils eine geringfügige Erniedrigung der Extinktion zur Folge haben, ruft der Eintritt des *zweiten* α-Chloratoms eine starke Steigerung der Intensität hervor (hyperchromer Effekt). Offenbar bringt also die Zweitsubstitution am *gleichen* C-Atom eine beträchtliche Lockerung des Elektronenverbandes mit sich.

Setzt man die bekannten λ_{max}-Werte der Verbindungen $R-CH=CH-C_6H_5$ in die kürzlich von K. HIRAYAMA[21] für alkylsubstituierte Butadien-Derivate abgeleitete empirische Gleichung (1)

$$\lambda_{max}^2 = 10610 + 18240 \cdot N\ (m\mu)^2 \qquad (1)$$

ein, so ergeben sich für die einzelnen Gruppen R die folgenden *Konjugations-Beiträge* N:

R	C_6H_5-	$CCl_2=CCl-$	$CCl_2=CH-$	$CHCl=CH-$	$CH_2=CH-$ [22]
N	1.72	1.70	1.52	1.25	1.00

und, da $N = n + \Sigma m$, die nachstehenden *Chromophor-Werte:*

$m = 0.25$ für das erste endständige Cl-Atom
$m = 0.27$ für das zweite endständige Cl-Atom
$m = 0.18$ für ein nicht endständiges Cl-Atom.

Die nahezu vollkommene *Gleichwertigkeit des bathochromen Effektes der Trichlorvinyl-Gruppe und des Phenylkernes* kommt hier sehr sinnfällig in den kaum verschiedenen N-Werten zum Ausdruck.

Daß die Schwingungsfeinstruktur in obiger Reihe bei gleichbleibendem n mit steigendem N mehr und mehr abgeschwächt wird, läßt sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von M. KORACH und W. BERGMANN[22] durch das Anwachsen des Resonanzbeitrages polarer Formen erklären. Dementsprechend sind bei den Polyenen I, II und V außer den gewöhn-

[20] J. chem. Soc. [London] **1946**, 948.
[21] J. Amer. chem. Soc. **77**, 373, 382 (1955).
[22] J. org. Chemistry **14**, 1118 (1949).

lichen Carbeniumstrukturen auch noch bestimmte Chloroniumformeln als photochemisch anregbare Energiestufen in Betracht zu ziehen (s. hierzu [20,23]).

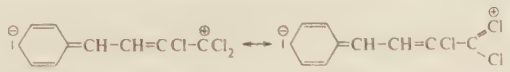


Tabelle 2 enthält die gemessenen und die mit Hilfe von m und N nach Gleichung (1) berechneten Absorptionsmaxima verschiedener Chlor-polyene.

Tabelle 2. Berechnete und gemessene Hauptmaxima von Chlor-polyenen

Verbindung	Lösungs-mittel	N	λ_{max} in mμ ber.	gem.	λ^2_{max}
$Cl_2C=CH-(CH=CH)_2-C_6H_5$ (Ib)	Heptan	5.24	326	326	106170
$Cl_2C=CCl-(CH=CH)_2-C_6H_5$ (IIb)	Heptan	5.42	331	329	108000
$Cl_2C=CH-(CH=CH)_3-C_6H_5$ (Ic)	Heptan	6.24	353	351	123000
$Cl_2C=CCl-(CH=CH)_3-C_6H_5$ (IIc)	Heptan	6.42	357	355	126000
$Cl_2C=CH-C_6H_5$ (XXVI)	Heptan	3.24	264	260	67600
$Cl_2C=CCl-C_6H_5$ (XXVII)	Heptan	3.42	270	257.5	65540
$CH_2=CCl-CH=CH_2$ (XXVIII)[20]	Hexan	2.18	224	223	49700
cis-$Cl_2C=CCl-CH=CH-CCl=CCl_2$ (Va)[2]	Alkohol	4.40	301	275	75600
trans-$Cl_2C=CCl-CH=CH-CCl=CCl_2$	Alkohol	4.40	301	302.5	91500
$HClC=CCl-CCl=CCl-CCl=CClH$ (XXIX)[1]	Alkohol	4.22	296	264	69700

Abbildung 4 zeigt unter Benutzung der in Tabelle 2 enthaltenen Werte die *lineare Abhängigkeit* λ^2_{max} *von N*. Die Übereinstimmung ist recht gut, obwohl die Spektren

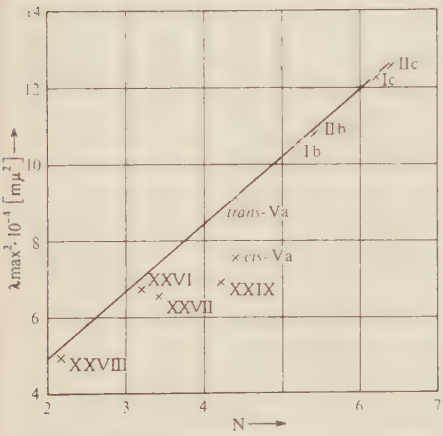


Abbildung 4. Quadrate der Hauptmaxima von Chlor-polyenen in Abhängigkeit von N.

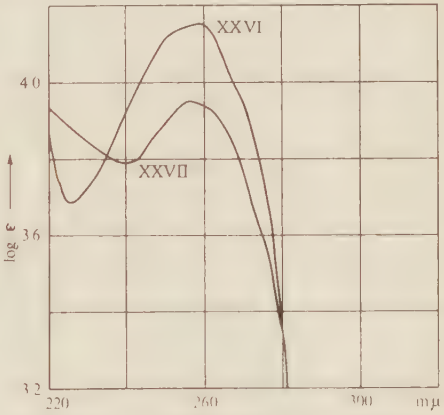


Abbildung 5. UV-Spektren (in Heptan) von β,β-Dichlorstyrol (XXVI) und α,β,β-Trichlorstyrol (XXVII)

teilweise in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen wurden. Nur wenn die Konjugation, wie bei *cis*-Va und XXIX durch die besonderen *sterischen Verhältnisse gestört* ist, ergeben sich beträchtliche Abweichungen.

[23] M. J. S. Dewar, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2329.

Im β,β-Dichlorstyrol (XXVI) und im α,β,β-Trichlorstyrol (XXVII) ist die Vinylgruppe um etwa 45° gegen den Phenylkern verdreht. Das α-Chloratom bewirkt keinen zusätzlichen sterischen Effekt. Trotzdem sind größere Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen λ_{max}-Werten nur bei der Trichlor-Verbindung festzustellen, wie auch aus dem Vergleich der Spektren (Abb. 5) deutlich auf eine wesentlich stärkere Konjugationsbehinderung von XXVII zu schließen ist.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sprechen wir unseren ergebensten Dank für finanzielle Unterstützung aus. Den FARBENFABRIKEN BAYER AG (Leverkusen) und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Ludwigshafen a. Rh.) danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.1.1.2-Tetrachlor-4-phenyl-butanon-(4) (IXa). 133.5 g (0.50 Mol) Chloral-acetophenon (VIIIa)[6] werden in 180 ccm Chloroform gelöst und 5 ccm Pyridin zugegeben. Man läßt dann unter Rühren 40 ccm Thionylchlorid (0.55 Mol) in 40 ccm Chloroform zutropfen, wobei die Temperatur nicht über 5° ansteigen soll. Nach 20-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mehrfach aus Benzin (Sdp. 90—100°) umkristallisiert. Man erhält 97 g (68% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 63°.

$C_{10}H_8OCl_4$ (286.0) Ber. C 41.99 H 2.82 Cl 49.59 Gef. C 42.20 H 2.74 Cl 49.41

1.1.1-Trichlor-4-phenyl-butandiol-(2.4) (XIIIa). 100 g Chloral-acetophenon (VIIIa) werden in einer Mischung von 200 ccm Benzol und 150 ccm Äther gelöst und unter Rühren bei 0—10° langsam mit einer ätherischen $LiAlH_4$-Lösung versetzt, bis die H_2-Entwicklung aufgehört hat und das Hydrid in geringem Überschuß vorliegt. Dann wird mit 500 ccm $2n$ H_2SO_4 durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein zähes, hellgelbes Öl zurück, das beim Verreiben mit Petroläther erstarrt.

Zur Reinigung wird in heißem Benzol gelöst und nach Abkühlung Petroläther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach 24 stdg. Stehenlassen im Eisschrank hat sich die farblose, mikrokristalline Substanz vollständig abgeschieden. Ausbeute 93 g (92% d. Th.). Die *Trennung der beiden Diastereomeren* kann durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol erfolgen.

$C_{10}H_{11}O_2Cl_3$ (269.6)	Ber.	C 44.55	H 4.11	Cl 39.46
Isomeres vom Schmp. 103°	Gef.	44.62	4.24	39.48
Isomeres vom Schmp. 84°	Gef.	44.75	4.18	40.31

Diacetat von XIIIa. 5 g des Isomeren-Gemisches XIIIa wurden 4 Stdn. mit 16 g Acetylchlorid zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile i. Vak. verbleibende Rückstand wurde mehrfach aus Benzin umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 99°. Ausbeute 6 g (85% d. Th.).

$C_{14}H_{15}O_4Cl_3$ (353.6) Ber. C 47.55 H 4.28 Cl 30.08 Gef. C 47.52 H 4.46 Cl 30.34

1.1.1.4-Tetrachlor-2-hydroxy-4-phenyl-butan (XIVa). 54 g (0.2 Mol) XIIIa in 80 ccm absol. Äther wurden bei 5—10° unter Rühren mit 14.5 ccm (0.2 Mol) Thionylchlorid, die mit dem

gleichen Vol. Äther verdünnt waren, tropfenweise versetzt. Nach 20-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde alles Flüchtige i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Ausbeute 20 g farblose Kristalle vom Schmp. 86° (35% d. Th.).

$C_{10}H_{10}OCl_4$ (288.0) Ber. C 41.70 H 3.50 Cl 49.24 Gef. C 41.86 H 3.54 Cl 50.13

1.1.1.2-Tetrachlor-4-hydroxy-4-phenyl-butan (XVIa). 73 g IXa werden in einer Mischung von 100 ccm absol. Benzol und 70 ccm absol. Äther unter Rühren langsam mit einem *geringen* Überschuß einer äther. $LiAlH_4$-Lösung bei 0 bis −5° versetzt. Darauf wird die Lösung mit 300 ccm 2*n* H_2SO_4 geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Vertreiben des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Man erhält 66 g (90% d. Th.) eines farblosen, zähen Öles vom $Sdp._{0.03}$ 126−130°; $n_D^{20} = 1.5592$.

$C_{10}H_{10}OCl_4$ (288.0) Ber. C 41.70 H 3.50 Cl 49.24 Gef. C 41.80 H 3.59 Cl 49.32

1.1.2-Trichlor-4-hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (XVIIa). 57.6 g (0.20 Mol) XVIa in 150 ccm Aceton werden unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser mit 59 ccm (0.21 Mol) 20-proz. methanol. Kalilauge tropfenweise versetzt und anschließend noch 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Dann gießt man in Wasser und nimmt das Öl in Äther auf. Nach dem Waschen und Trocknen der Lösung wird das Lösungsmittel verjagt und das zurückbleibende Öl i. Hochvak. destilliert. $Sdp._{0.01}$ 118−121°, $n_D^{20} = 1.5679$. Ausbeute 49 g (97% d. Th.).

$C_{10}H_9OCl_3$ (251.5) Ber. C 47.75 H 3.61 Cl 42.29 Gef. C 48.06 H 3.62 Cl 43.23

1.1.2.4-Tetrachlor-4-phenyl-buten-(1) (XVIIIa). 25.2 g (0.10 Mol) XVIIa werden in 40 ccm Chloroform gelöst und mit 5 Tropfen Pyridin versetzt. Dann werden bei 0° 8.0 ccm (0.11 Mol) Thionylchlorid, mit 10 ccm Chloroform verdünnt, in die gerührte Lösung eingetropft. Nach 20-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird erst mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit Wasser durchgeschüttelt und anschließend getrocknet. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels geht der Rückstand bei 93° 100° 0.04 Torr als farbloses Öl (n_D^{20} 1.4755) von schwach blumigem Geruch über. Ausbeute 23.8 g (88% d. Th.).

$C_{10}H_8Cl_4$ (270.0) Ber. C 44.48 H 2.99 Cl 52.53 Gef. C 45.44 H 3.08 Cl 51.39

Die Destillation hat unvermeidlich eine geringe HCl-Abspaltung zur Folge, so daß es unmöglich war, ein analysenreines Präparat zu erhalten.

1.1.2-Trichlor-4-phenyl-butadien-(1.3) (IIa). In die Lösung von 27.0 g (0.10 Mol) XVIIIa in 100 ccm Aceton werden unter Rühren bei 0° 31 ccm (0.11 Mol) 20-proz. methanol. Kalilauge eingetropft. Das Gemisch wird anschließend noch 10 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird in 300 ccm Wasser eingegossen, nach 1-stdg. Stehenlassen der Kristallbrei abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung destilliert man aus einem Säbelkolben: $Sdp._{0.04}$ 87°; Ausbeute 21.9 g (94% d. Th.). Zum Umkristallisieren eignet sich Methanol, Äthanol oder Petroläther; farblose Kristalle vom Schmp. 46°.

$C_{10}H_7Cl_3$ (233.5) Ber. C 51.43 H 3.02 Cl 45.55
Gef. 51.50 2.97 45.70 Mol.-Gew. 237 (in Benzol)

1.1-Dichlor-4-hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (XIXa). Die Lösung von 57.7 g (0.2 Mol) XVIa in 85 ccm Aceton wurde zu einer kräftig gerührten Mischung von 50 g Zinkstaub, 85 ccm Aceton und 12 ccm Wasser so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht über 45° 50° anstieg. Der Eintritt der Reaktion verzögert sich meist hartnäckig. Es empfiehlt sich daher,

anfangs nicht mehr als 5—10ccm zufließen zu lassen und die Umsetzung gegebenenfalls dadurch in Gang zu bringen, daß man einige ccm der Lösung für sich mit Zinkstaub erwärmt und, sobald hier Reaktion eingetreten ist, mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weiter gerührt, vom Zink-Schlamm abgesaugt und mit wenig Aceton nachgewaschen. Auf Zusatz von Wasser fiel das ölige Reaktionsprodukt aus. Nach dem Sättigen der wäßrigen Phase mit NaCl wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und anschließend das Lösungsmittel verjagt. Der Rückstand destillierte bei 156—158°/12 Torr als farbloses Öl; $n_D^{20} = 1.5580$. Die Ausbeute betrug 40g (92% d.Th.).

$C_{10}H_{10}OCl_2$ (217.1) Ber. C 55.32 H 4.64 Cl 32.67 Gef. C 55.39 H 5.01 Cl 32.16

1.1-Dichlor-4-phenyl-butadien-(1.3) (1a). In die Lösung von 21.7g (0.1 Mol) XIXa und 5 Tropfen Pyridin in 30ccm Chloroform wird unter Rühren eine Mischung von 7.9ccm (0.11 Mol) Thionylchlorid und 10ccm Chloroform eingetropft. Man erhitzt nun 1 Stde. zu gelindem Sieden, schüttelt anschließend mit Sodalösung und Wasser durch, trocknet und destilliert das Chloroform ab. Zu dem öligen, in 40ccm Aceton gelösten Rückstand haben wir unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser 31ccm (0.11 Mol) 20-proz. methanol. Kalilauge zugetropft und das Gemisch noch 5 Stdn. weitergerührt. Die beim Eingießen in Wasser abgeschiedenen Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation im Säbelkolben ging die Substanz bei 141°/12 Torr rückstandlos über. Die Ausbeute betrug 17g (85% d.Th.). Schmp. 41° (aus Benzin).

$C_{10}H_8Cl_2$ (199.1) Ber. C 60.33 H 4.05 Cl 35.62 Gef. C 60.66 H 4.24 Cl 35.60

1.1.1.2-Tetrachlor-6-phenyl-hexen-(5)-on-(4) (IXb). In die Lösung von 58.8g (0.20 Mol) reinem Chloral-benzalaceton (VIIIb)[7] und 16ccm Pyridin in 150ccm Chloroform werden bei 0—5° unter Rühren 16.0ccm (0.22 Mol) Thionylchlorid in dem gleichen Vol. Chloroform langsam eingetropft. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und das Lösungsmittel nach dem Trocknen i.Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit Petroläther. Man erhält 44g (70% d.Th.) eines Kristallpulvers, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzin bei 83° schmilzt.

$C_{12}H_{10}OCl_4$ (312.0) Ber. C 46.19 H 3.23 Cl 45.45 Gef. C 45.92 H 3.34 Cl 46.34

1.1.1-Trichlor-6-phenyl-hexadien-(2.5)-on-(4) (Xb). Eine Lösung von 58.8g (0.20 Mol) Chloral-benzalaceton[7] in 120ccm Chloroform wird mit 5 Tropfen Pyridin und 16.0ccm (0.22 Mol) Thionylchlorid 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Man erhält 44g (80% d.Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 95°.

$C_{12}H_9OCl_3$ (275.6) Ber. C 52.30 H 3.29 Cl 38.60 Gef. C 52.12 H 3.39 Cl 38.67

1.1.1-Trichlor-2.4-dihydroxy-6-phenyl-hexen-(5) (XIIIb). 50g Chloral-benzalaceton[7] werden in einer Mischung von 350ccm absol. Benzol und 150ccm absol. Äther bei 0° unter Rühren langsam mit einer äther. Lösung von $LiAlH_4$ versetzt, bis ein geringer Hydrid-Überschuß feststellbar ist. Man schüttelt dann die Lösung mit 500ccm $2n$ H_2SO_4 durch, trennt die wäßrige Phase ab und trocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert der ölige Rückstand beim Verreiben mit Petroläther. Ausbeute 46g (92% d.Th.). Durch

fraktionierte Kristallisation aus Benzol bzw. Benzol-Petroläther lassen sich die beiden *Diastereomeren* in Form farbloser Kristallpulver trennen.

$C_{12}H_{13}O_2Cl_3$ (295.6)	Ber.	C 48.76	H 4.43	Cl 35.99
Isomeres vom Schmp. 133°	Gef.	48.29	4.41	35.20
Isomeres vom Schmp. 91°	Gef.	48.75	4.62	35.68

1.1.1.4-Tetrachlor-2-hydroxy-6-phenyl-hexen-(5) (XIVb). 17g XIIIb wurden in 130ccm Chloroform zuerst mit 0.5ccm Pyridin und dann bei 0° mit 4.5ccm Thionylchlorid in 5ccm Chloroform versetzt. Nach 20-stdg. Stehenlassen wurde die braune Lösung auf Eis gegossen, die Chloroform-Schicht mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein schmieriger, dunkler Rückstand, aus dem durch wiederholte Umkristallisation aus Benzin 3g (17% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 70° gewonnen wurden.

$C_{12}H_{12}OCl_4$ (314.0) Ber. C 45.89 H 3.85 Cl 45.16 Gef. C 45.66 H 3.78 Cl 44.77

1.1.1-Trichlor-2-hydroxy-6-phenyl-hexadien-(3.5) (XVb). 50g XIIIb werden in 120ccm Chloroform mit 50 bis 100mg Jod 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Darauf wird zuerst mit $Na_2S_2O_3$-Lösung, dann mit Wasser durchgeschüttelt und schließlich getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erstarrt der Rückstand beim Verreiben mit Petroläther. Zur Reinigung wird in heißem Benzol gelöst und nach Abkühlung das doppelte Vol. Petroläther zugesetzt. Ausbeute 38.5g (82% d. Th.) farblose, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 81°.

$C_{12}H_{11}OCl_3$ (277.6) Ber. C 51.92 H 3.99 Cl 38.32 Gef. C 51.90 H 4.17 Cl 38.11

1.1.1.2-Tetrachlor-4-hydroxy-6-phenyl-hexen-(5) (XVIb). 100g IXb werden in einer Mischung von 300ccm absol. Benzol und 100ccm absol. Äther in der bei XVIa beschriebenen Weise bei −10 bis −5° mit $LiAlH_4$ reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung und dem Abdestillieren des Lösungsmittels bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur i. Vak. erhält man 100g eines hellbraunen, zähen Öles, das nicht unzersetzt destillierbar ist.

1.1.2-Trichlor-4-hydroxy-6-phenyl-hexadien-(1.5) (XVIIb). 63g rohes XVIb werden in 90ccm Aceton unter Rühren bei 0° 5° mit 56ccm 20-proz. methanol. Kalilauge tropfenweise versetzt und anschließend noch 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird in Wasser gegossen und der braune Kristallbrei nach 24-stdg. Stehenlassen abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 38g (68% d. Th.). Zur Reinigung wurde unter Zusatz von Aktivkohle aus Benzin umkristallisiert; Schmp. 56°.

$C_{12}H_{11}OCl_3$ (277.6) Ber. C 51.92 H 3.99 Cl 38.32 Gef. C 52.05 H 4.15 Cl 38.38

1.1.2.4-Tetrachlor-6-phenyl-hexadien-(1.5) (XVIIIb). 27.8g (0.10 Mol) XVIIb werden in 60ccm Chloroform mit 3 Tropfen Pyridin versetzt und bei 0° unter Rühren 8.0ccm (0.11 Mol) Thionylchlorid + 10ccm Chloroform eingetropft. Nach 5-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur gießt man auf Eis und wäscht die Chloroform-Schicht mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 29.6g eines braunen Öles, das sich bei der Hochvakuumdestillation unter HCl-Abspaltung zersetzt.

1.1.2-Trichlor-6-phenyl-hexatrien-(1.3.5) (IIb). 29.6g (0.1 Mol) rohes XVIIIb in 90ccm Aceton haben wir bei 0° 5° unter Rühren mit 31ccm (0.11 Mol) 20-proz. methanol. Kalilauge tropfenweise versetzt und die Mischung dann noch 4 Stdn. gerührt. Hierauf wurde Wasser zugesetzt, der nach mehrstündigem Stehenlassen entstandene Kristallbrei abgesaugt, mit

Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 25.2 g (97% d.Th.). Zur Reinigung wird aus Benzin, nötigenfalls unter Anwendung von Aktivkohle, umkristallisiert. Man erhält farblose, kleine Tafeln vom Schmp. 79°.

$C_{12}H_9Cl_3$ (259.6) Ber. C 55.52 H 3.50 Cl 40.98
Gef. 55.34 3.61 40.91 Mol.-Gew. 264 (in Benzol).

1.1.1-Trichlor-2-methoxy-6-phenyl-hexen-(5)-on-(4) (XXI). 100 g rohes IXb wurden in 450 ccm Methanol kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich 94 g farblose Kristalle vom Schmp. 83° ab.

$C_{13}H_{13}O_2Cl_3$ (307.6) Ber. C 50.76 H 4.26 Cl 34.58 Gef. C 50.89 H 4.21 Cl 34.64

1.1.1.4-Tetrachlor-2-methoxy-6-phenyl-hexen-(5) (XXIII). 50 g XXI wurden in einer Mischung von 300 ccm absol. Benzol und 100 ccm absol. Äther in der bei XVI a beschriebenen Weise mit $LiAlH_4$ reduziert und wie üblich aufgearbeitet. Dabei wurden 50 g eines hellbraunen, zähen Öles (XXII) erhalten.

30.8 g (0.10 Mol) dieses Öles wurden in 90 ccm absol. Äther mit 5 Tropfen Pyridin versetzt und dazu bei 0° unter Rühren 8.0 ccm (0.11 Mol) Thionylchlorid + 10 ccm absol. Äther zugetropft. Nach 24-stdg. Stehenlassen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert; Schmp. 85—93°; Ausbeute 27 g (82% d.Th.).

$C_{13}H_{14}OCl_4$ (328.1) Ber. C 47.59 H 4.30 Cl 43.23 Gef. C 47.08 H 4.50 Cl 42.77

1.1.1-Trichlor-2.4-dimethoxy-6-phenyl-hexen-(5) (XXIV). 3 g XXIII wurden in 10 ccm Methanol gelöst und mit 6 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge 4 Stdn. auf 40—50° erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, der Kristallbrei mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 2.1 g (70% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 75°.

$C_{14}H_{17}O_2Cl_3$ (323.7) Ber. C 51.95 H 5.30 Cl 32.87 Gef. C 51.58 H 5.24 Cl 32.77

1.1-Dichlor-2-methoxy-6-phenyl-hexatrien-(1.3.5) (XXV). 15 g XXIII wurden in 70 ccm Eisessig mit 15 g Natriumacetat 2½ Stdn. auf 85° erwärmt. Dann wurde in Wasser gegossen, das Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers blieben 11 g (82% d.Th.) eines orangegelben, zähen Öles zurück.

10 g des Öles wurden in 10 ccm Methanol bei 100° tropfenweise mit 9.6 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge versetzt. Nach dem Eingießen in Wasser wurde das Öl in Äther aufgenommen. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit Petroläther. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin wurden 5 g (58% d.Th.) farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 73° erhalten.

$C_{13}H_{12}OCl_2$ (255.1) Ber. C 61.19 H 4.74 Cl 27.79 Gef. C 60.93 H 4.76 Cl 28.06

1.1-Dichlor-4-hydroxy-6-phenyl-hexadien-(1.5) (XIXb). Die Lösung von 56.5 g XVIb in 60 ccm Aceton wurde unter schnellem Rühren in der bei XIXa beschriebenen Weise zu einer Mischung von 50 g Zinkstaub, 60 ccm Aceton und 15 ccm Wasser so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 45—50° anstieg. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 39 g (90% d.Th.). Bei der Destillation i. Hochvak. trat teilweise Verharzung bzw. Wasserabspaltung zu Ib ein.

1.1-Dichlor-6-phenyl-hexatrien-(1.3.5) (Ib). — a) *Aus XIXb mit Thionylchlorid:* Die Lösung von 24.3 g (0.10 Mol) des rohen, mit 5 Tropfen Pyridin versetzten XIXb wurde in 40 ccm Chloroform unter Rühren bei 0° tropfenweise mit einer Mischung von 8.0 ccm (0.11 Mol) Thionylchlorid und 10 ccm Chloroform versetzt. Nach 15-stdg. Stehenlassen bei

Raumtemperatur wurde mit Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. In die gerührte und mit Eiswasser gekühlte Lösung des dunklen, öligen Rückstandes in 50ccm Aceton wurden 31ccm (0.11 Mol) 20-proz. methanol. Kalilauge eingetropft. Das beim Eingießen in Wasser abgeschiedene Produkt wurde aus Benzin umkristallisiert: 10g (45% d.Th.) farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 81°.

$C_{12}H_{10}Cl_2$ (225.1) Ber. C 64.02 H 4.48 Cl 31.50
Gef. 63.94 4.60 31.72 Mol.-Gew. 222 (in Benzol)

b) *Aus XVb mit Phosphorpentachlorid:* In die Lösung von 50g (0.18 Mol) XVb in 300ccm Benzol wurden 50g (0.24 Mol) gepulvertes PCl_5 eingetragen und die Mischung 45 Min. zu gelindem Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen, die Benzol-Lösung gewaschen und getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der dunkle, mehr harzige als ölige Rückstand wurde mit Wasserdampf von 140–160° destilliert. Dabei gingen 21g eines rotbraunen Öles über, aus dem sich nach dem Vermischen mit dem gleichen Vol. Petroläther 3.5g Ib (Schmp. 81°) abschieden.

Chloral-cinnamal-aceton (VIIIc). Eine Mischung von 86g (0.5 Mol) Cinnamalaceton[24], 110g (0.75 Mol) wasserfreiem Chloral, 26g Eisessig, 9g Acetanhydrid und 25g Kaliumacetat wurde 17 Stdn. auf 80° erhitzt und anschließend das Flüchtige i.Vak. abdestilliert. Der braune Rückstand erstarrte nach dem Eingießen in Wasser. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol wurden 58g (36% d.Th.) eines schwach grün-gelbstichigen Kristallpulvers vom Schmp. 126° erhalten.

$C_{14}H_{13}O_2Cl_3$ (319.6) Ber. C 52.61 H 4.10 Cl 33.28 Gef. C 52.95 H 4.18 Cl 33.01

1.1.1.2-Tetrachlor-8-phenyl-octadien-(5.7)-on-(4) (IXc). 48g (0.15 Mol) VIIIc wurden in 270ccm Chloroform mit 12ccm Pyridin versetzt. In diese Mischung wurden bei 0° 12.0ccm (0.165 Mol) Thionylchlorid, in 20ccm Chloroform, eingetropft. Nach 20-stdg. Stehenlassen im Eisschrank wurde die braune Lösung mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol wurden 32.5g (64% d.Th.) nahezu farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 112° (Zers.) erhalten.

$C_{14}H_{12}OCl_4$ (338.1) Ber. C 49.73 H 3.58 Cl 41.95 Gef. C 49.43 H 3.62 Cl 42.73

1.1.2-Trichlor-4-hydroxy-8-phenyl-octatrien-(1.5.7) (XVIIc). 32.5g IXc wurden in einer Mischung von 180ccm Benzol und 60ccm Äther gelöst und in der bei IXa beschriebenen Weise mit $LiAlH_4$ reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung und dem Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. bei einer Badtemperatur von nicht mehr als 60° wurden 33g eines hellbraunen, zähen Öles (XVIc) erhalten.

In die Lösung von 34g (0.10 Mol) dieses Öles in 120ccm Aceton haben wir unter Rühren bei 0–5° 31ccm (0.11 Mol) 20-proz. methanol. Kalilauge eingetropft und anschließend noch 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Das beim Eingießen in Wasser ausfallende Öl kristallisierte nach kurzer Zeit. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde unter Zusatz von Aktivkohle aus Benzin umkristallisiert. Ausbeute 22g (72% d.Th.) farblose, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 76°.

$C_{14}H_{13}OCl_3$ (303.2) Ber. C 55.38 H 4.32 Cl 35.04 Gef. C 55.30 H 4.37 Cl 34.34

---

[24] Dargestellt nach L. Diehl und A. Einhorn, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2321 (1885).

1.1.2-Trichlor-8-phenyl-octatetraen-(1.3.5.7) (IIc). Eine Lösung von 15.2g (0.05 Mol) XVIIc und 5 Tropfen Pyridin in 45ccm Chloroform wurde unter Rühren bei 0° tropfenweise mit 4.0ccm (0.055 Mol) Thionylchlorid in 5ccm Chloroform versetzt. Nach 15-stdg. Stehenlassen im Eisschrank wurde mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser durchgeschüttelt und getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel, zum Schluß bei einer Badtemp. von 80–90°, entfernt und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Ausbeute 9.8g (68% d.Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 92°.

$C_{14}H_{11}Cl_3$ (285.6) Ber. C 58.87 H 3.88 Cl 37.24 Gef. C 58.93 H 4.03 Cl 37.13

1.1-Dichlor-4-hydroxy-8-phenyl-octatrien-(1.5.7) (XIXc). Die Lösung von 17.0g (0.05 Mol) des rohen, durch Reduktion von IXc erhaltenen XVIc in 30ccm Aceton wurde in der bei XIXa beschriebenen Weise mit 18g Zinkstaub, 20ccm Aceton und 3ccm Wasser bei 45 bis 50° dechloriert und aufgearbeitet. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels blieben 9.8g (74% d.Th.) eines zähen, braungelben Öles zurück.

1.1-Dichlor-8-phenyl-octatetraen-(1.3.5.7) (Ic). In die Lösung von 13.5g (0.05 Mol) rohem XIXc und 3 Tropfen Pyridin in 30ccm Chloroform wurde unter Rühren bei 0° eine Mischung von 4.0ccm (0.055 Mol) Thionylchlorid und 5ccm Chloroform eingetropft. Nach 20-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde mit Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt und nach dem Trocknen das Lösungsmittel abdestilliert. Zu dem in 30ccm Aceton gelösten Rückstand wurden unter Rühren und Eiskühlung 15.5ccm (0.055 Mol) 20-proz. methanol. Kalilauge langsam zugegeben. Beim Eingießen der Lösung in Wasser schieden sich 5g (40% d.Th.) eines braunen Kristallbreies ab. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzin – nötigenfalls unter Verwendung von Aktivkohle – erhielt man zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 120°.

$C_{14}H_{12}Cl_2$ (251.2) Ber. C 66.95 H 4.82 Cl 28.24 Gef. C 66.98 H 4.80 Cl 28.36

Ozon-Abbau von IIa: In die Lösung von 5g IIa in 40ccm Essigester wurde bei 0° ein rascher Ozonstrom eingeleitet. Die Reaktion war nach 80 Min. beendet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. bei einer 30° nicht übersteigenden Badtemperatur haben wir 5ccm Wasser zugesetzt, die Mischung unter Rühren langsam auf 100° erwärmt und $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei dieser Temperatur gerührt. Hiernach wurde das Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der Destillation des öligen Rückstandes gingen 2.7g bei 58–65°/12 Torr und 1.8g bei 130–133°/12 Torr über, die beim Abkühlen erstarrten.

1.0g der Fraktion vom Sdp. 58–65°/12 Torr wurde mit einer Lösung von 0.6g Hydroxylamin-chlorhydrat in 2.5ccm 30-proz. Salzsäure unter kräftigem Durchschütteln 5 Min. bis fast zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende farblose Kristallisat schmolz nach dem Umkristallisieren aus 60-proz. Methanol bei 133°. Der Misch-Schmp. mit *Trichloracrolein-oxim*[25] ergab keine Depression. – Die Fraktion vom Sdp. 130–133°/12 Torr erwies sich durch den Misch-Schmp. (121°) als *Benzoesäure*.

Ozon-Abbau von IIb: 4g IIb wurden in 40ccm Essigester gelöst und wie bei IIa beschrieben ozonisiert und aufgearbeitet. Nach beendeter Ozonisierung wurde aber eine Spur Hydrochinon zugesetzt. Das Öl wurde in Ätherlösung mit gesättigter $KHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern schieden sich 1.1g *Benzoesäure* ab. – Die in der Ätherlösung ver-

[25] Dargestellt nach A. ROEDIG und H.-J. BECKER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 214 (1955).

bliebenen Anteile hatten den Sdp.$_{12}$ 58—60° (1.8 g). Mit salzsaurer Hydroxylamin-Lösung wurde wie bei IIa *Trichloracrolein-oxim* (Schmp. 133°) erhalten.

Ozon-Abbau von IIc: 1.0 g IIc wurde in 30 ccm Essigester wie bei IIb beschrieben ozonisiert und aufgearbeitet. Aus dem $KHCO_3$-Auszug konnte keine Säure in reiner Form isoliert werden. Der Rückstand der Ätherlösung ergab nach Behandlung mit salzsaurer Hydroxylamin-Lösung *Trichloracrolein-oxim* (Schmp. 133°).

UV-Absorptionsspektren. Die UV-Absorptionskurven der Polyene I und II sowie von β,β-Dichlorstyrol[26] und α,β,β-Trichlorstyrol[27] wurden mit dem BECKMAN-Quarz-Spektrophotometer DU in Heptan aufgenommen.

---

[26] Dargestellt nach H. BILTZ, Liebigs Ann. Chem. **296**, 259 (1897).

[27] Dargestellt nach S. G. COHEN, H. T. WOLOSINSKI und P. J. SCHEUER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3952 (1950).